

MAGNET COMPOSITION OF PLASTICS

7

Publication number: JP56088304
Publication date: 1981-07-17
Inventor: HOSHI KAZUO; NAKAGAWA KACHIO
Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO
Classification:
- International: *C08K9/00; B22F3/00; C08K9/04;
C08L67/00; C08L77/00; C08L81/00;
C08L81/02; C08L81/04; H01F1/032;
H01F1/113; C08K9/00; B22F3/00;
C08L67/00; C08L77/00; C08L81/00;
H01F1/032; (IPC1-7): C08K9/04;
C08L67/00; C08L77/00; C08L81/04*
- European: H01F1/113
Application number: JP19790164813 19791220
Priority number(s): JP19790164813 19791220

Report a data error here

Abstract of JP56088304

PURPOSE:To obtain magnet composition wherein magnetic powder is tightly filled and whose shock resistance and performance are excellent by adding a specified amount of pretreated magnetic powder and either of polyacrylate resin or polyamide resin. **CONSTITUTION:**Powdered polyphenylene sulfide resin has a benzene ring which is a crystalline aromatic polymer and whose para is replaced and the symmetric main chain comprising a repetitive unit of sulfur atoms. The magnetic powder is prepared by pretreating the powder of a magnetic material which can be powdered to the shape of, for example, about several μ with the desirable 0.005-3wt% of a titanate surface treating agent. To the 100pts.wt of said powdered polyphenylene sulfide resin, are added the desirable weight parts of either of polyacrylate resin or polyamide resin and the desirable 83-90wt% of the magnetic powder. In this method, is obtained the composite material having excellent forming feature, shock resistance, heat resistance, chemical resistance, fire resistance, and high magnetism.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—88304

⑤ Int. Cl.³
H 01 F 1/113
C 08 K 9/04
C 08 L 67/00
77/00
81/04

識別記号

C A H

庁内整理番号

6730—5 E
6911—4 J
6505—4 J
7019—4 J
7102—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ プラスチック磁石組成物

⑯ 特 願 昭54—164813
⑰ 出 願 昭54(1979)12月20日
⑱ 発 明 者 星和雄
高槻市天神町 2—19—21 住友ベ

ークライト高槻寮

⑲ 発 明 者 中川凱夫
西宮市下葭原町 4—27—307
⑳ 出 願 人 住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町 1 丁目 2
番 2 号

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック磁石組成物

2. 特許請求の範囲

粉末状ポリフェニレンサルファイド樹脂 1 0 0 重量部に対して、ポリアリレート樹脂とポリアミド樹脂の少なくともいずれか 1 種を 0 ~ 1 2 0 重量部と、磁性粉末に対してチタネート表面処理剤 0 ~ 5 重量%の割合で前処理された磁性粉末を、全量に対し 5 ~ 9 3 重量%添加になるプラスチック磁石組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁石のために用いられるポリフェニレンサルファイド樹脂を基本マトリックスとするプラスチック磁石組成物に関するものである。

近年、熱可塑性エンジニアリングプラスチックの伸張が著しく、その中でも耐熱性、難燃性、耐薬品性、機械的強度等の総合的に秀れた性能を有する樹脂が渴望され、家電、車等のいろいろな

分野に使われてきている。

磁石の分野でも、従来の焼結磁石の代替として、磁性化可能なプラスチックの複雑な形状製品が、射出成形によって簡単に量産出来ることからプラスチック磁石が現われてきているが、磁石マトリックスとしてのプラスチックに対する制限が強く、強力な磁力を発する樹脂磁石を得るには、高充填可能で、且つ異方性フェライト等の磁性粉末を充填する場合、熔融時低粘度であれば、異方性磁性粉末の磁場方向への配列の容易性を可能ならしめるという観点から、触点以下では硬く、触点以上では急激に低粘度の流動性を示す樹脂が望まれてきた。

更に、樹脂マトリックスとして結晶性樹脂は、金型内冷却固化時低結晶化へ移行することが重要な要素となる。これは冷却固化時低結晶性であれば、射出成形機から金型内へ射出したと同時に、1 万 ~ 1.2 万ガウスの磁場を印加して熔融樹脂内の六角板状の異方性フェライトの C 軸の磁場方向へ配向度を高めることが出来るからである。

高密度PE、PP、ポリアミド等のように、高結晶を育成するもの、又は結晶の二次的配列である球晶構造を育成するものは、金型キャビティ中の溶融樹脂内のフェライト配向を乱し、全配向度の低下をきたし強力な磁力を有する異方性フェライト磁石を造るに到っていない。

又、非結晶性のポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、PMMA、ポリイソブチレン等の無定形高分子はガラス転移温度以下では硬度の良いものもあるが一般に熱による変形度が著しくマトリックスとしては不適である。

本発明は、耐熱性、難燃性、耐薬品性、機械的強度等々の高性能を有するあらゆるマトリックスから検討を始め、上記の点をかんがみて高充填、高配向を可能ならしめるポリフェニレンサルファイド樹脂（以下PPS樹脂という）を基本マトリックスとするプラスチック磁石組成物に関するものである。

しかしながらPPS樹脂マトリックスのみでは、磁性粉末80重量%以上の充填になると耐衝撃強

-3-

を発見し、両者を併用することによって、磁性粉高充填で耐衝撃性のよい高性能なプラスチック磁石組成物を発明するに到った。

すなわち本発明は、粉末状ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対して、ポリアリレート樹脂とポリアミド樹脂の少なくともいずれかのもの0~120重量部、好ましくは20重量部~80重量部と、磁性粉末に対してチタネート表面処理剤0~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の割合で前処理された磁性粉末を全量に対し5~93重量%、好ましくは83~90重量%添加してなるポリマーアロイ変成PPS樹脂磁石組成物を提供するものである。

本発明において磁性粉末としては、形状が数μ程度に粉末可能な磁性材料であれば特に制限を受けず、例えば $MO_6Fe_2O_3$ （MはBa, Sr, Ca, Mg, Zn, Pbの1種又は2種以上）よりなるフェライト磁性粉末、 $RCOs$ （RはSm, Pr, Ce, La等の希土類元素の1種又は2種以上）の希土類コバルト磁性粉末、アルニコ磁性粉末、マンガンービスマス

-5-

特開昭56-88304(2)

度が弱く、肉厚の薄い又は複雑な成形品形状の場合弱点となり耐衝撃性の向上が望まれる。通常耐衝撃性向上の為に硝子繊維等の補強剤充填が試みられるが、繊維状のものは著しく磁性粉末の分散を阻害し、又充填剤等のものでは耐衝撃の向上はなく磁性粉末高充填を不可能にする。

本発明者等は以上の点を踏まえて、磁性粉末の高充填が可能で且つ耐衝撃性を改善する研究を進め、磁性粉末の高充填にはチタネート表面処理剤で前処理した磁性粉末を用い、又耐衝撃性を改善するためには以下の4点。

- (1) PPS樹脂と相溶性のよいもの。
- (2) PPS樹脂と軟化点温度が近接しているもの。
- (3) 耐屈曲性、耐衝撃性が著しく優れているもの。
- (4) 熱変形温度が等しいかそれ以上のもの。

について、あらゆる熱可塑性樹脂についてブレンドした結果、ポリアリレート樹脂およびポリアミド樹脂が上記(1)~(4)を満足する樹脂であることを

-4-

磁性粉末が例示される。

本発明においてポリフェニレンサルファイド樹脂とは、結晶性の芳香族ポリマーでありバラが置換されたベンゼン環と硫黄原子の繰返し単位からなる対称性の主鎖を有する。ポリアリレート樹脂はテレフタル酸又はイソフタル酸とビスフェノール類とよりなる芳香族ポリエステル共重合体の呼称である。ポリアミド樹脂は酸アミド結合 $-CO-NH-$ を持つ総称で、ポリアミド6-6, 4-6, 5-6, 4-10, 5-10, 6-10, 6, 7, 9, 11, 12等を例示することが出来る。

本発明においてチタネート表面処理剤としては、磁性粉末の所望グレードによって種類および量を適宜選択することが出来、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジイソステアロイルチタネート、イソプロピルジメタクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネ

-6-

ート、イソプロピルジイソステアロイルアクリルチ
タネート、イソプロピルイソステアロイルジアク
リルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチル
ホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ
ーステアロイルチタネート、イソプロピル4-ア
ミノベンゼンスルホニルジ（ドデシルベンゼン
スルホニル）チタネート、イソプロピルトリメタク
リルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニ
ルチタネート、イソプロピルジ（4-アミノベン
ゾイル）イソステアロイルチタネート、イソプロピ
ルトリ（ジオクチルバイロホスフェート）チタ
ネート、イソプロピルトリアクリルチタネート、
イソプロピルトリ（N,N-ジメチル-エチルアミ
ノ）チタネート、イソプロピルトリ（N-エチル
アミノ-エチルアミノ）チタネート、イソプロピ
ルトリアントラニルチタネート、イソプロピルオ
クチルブチルバイロホスフェートチタネート、イ
ソプロピルジ（ブチル、メチルバイロホスフェ
ート）チタネート、テトライソプロピルジ（ジラウ
リルホスファイト）チタネート、テトライソプロ

-7-

ビルジ（ジオクチルホスファイト）チタネート、
テトラオクチルジ（ジトリデシルホスファイト）
チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル
-1-プロキシ）ジ（ジトリデシル）ホスファ
イトチタネート、ジイソステアロイルオキシアセテ
ートチタネート、イソステアロイルメタクリルオキ
シアセテートチタネート、イソステアロイルアク
リルオキシアセテートチタネート、ジ（ジオクチ
ルホスフェート）オキシアセテートチタネート、
4-アミノベンゼンスルホニルドデシルベンゼン
スルホニルオキシアセテートチタネート、ジメタ
クリルオキシアセテートチタネート、ジクミルフ
ェノレートオキシアセテートチタネート、4-アミ
ノベンゾイルイソステアロイルオキシアセテート
チタネート、ジ（ジオクチルバイロホスフェート）
オキシアセテートチタネート、ジアクリルオキシ
アセテートチタネート、ジ（オクチル、ブチルバ
イロホスフェート）オキシアセテートチタネート、
ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソス
テアロイルメタクリルエチレンチタネート、

-8-

ジ（ジオクチルホスフェート）エチレンチタネ
ート、4-アミノベンゼンスルホニルドデシルベン
ゼンスルホニルエチレンチタネート、ジメタクリ
ルエチレンチタネート、4-アミノベンゼンイソス
テアロイルエチレンチタネート、ジ（ジオクチル
バイロホスフェート）エチレンチタネート、ジア
クリルエチレンチタネート、ジアントラニルエチ
レンチタネート、ジ（ブチル、メチル、バイロホ
スフェート）エチレンチタネート等が挙げられ
る。チタネートの量は0～5重量％、好ましくは
0.5～3重量％が使用される。

本発明における組成物の製造方法および成形方
法は、あらかじめ磁性粉末をヘンシェルミキサー
内で低速回転させ、磁性粉末に対して0.05～5
重量％のチタネート表面処理剤を少量ずつ5分間
で滴下混合し、その後高速回転で20分間攪拌し
終えた磁性粉に粉末タイプの樹脂を配合し、更に
10分間低速回転で混合攪拌した配合組成物を、
140℃、4時間オープン内乾燥してから二軸連
続押出機で混練し造粒化した。これらペレットを

-9-

磁場発生装置を取り付けている金型内へ射出し、
キャビティ内充填と同時にコイル磁場1.2～1.6
万Gaussを掛け、キャビティ内溶融樹脂内の異方
性磁性粉末を磁界印加方向に配合させ同時に着磁
するもので、混合方法および押出機、射出成形機
は特に限定しない。

本発明におけるポリアリレート樹脂およびポリ
アミド樹脂の少なくともいずれか一方を添加した
効果は著しいものがある。即ち機械的性質におい
ては耐衝撃強度が著しく改良される。通常磁性粉
末の添加量が80重量％以上になると衝撃強度の
低下が著しく、樹脂と無機物の界面の親和性を改
良する公知の方法では衝撃強度の向上は余り大き
くないのが特徴である。これに対して、本発明は
ポリマーアロイ変成マトリックスを用いることに
よって80重量％以上の高充填でも耐衝撃性の改
良が出来ることは、まさに驚くべきことである。
更に、本発明における第2の特徴は、耐衝撃性を
維持した磁性粉末充填量増加である。即ち、チタ
ネート表面処理剤で前処理した磁性粉末を用いる

-10-

ことによって、添加量を増加させても耐衝撃性の低下が認められないことである。

本発明の成形用プラスチック磁石組成物は、成形性、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、難燃性、高磁力性に優れており、自動車、家庭製品等の各種分野への用途に非サイクル生産性の焼結磁石の代替として適用される。

以下、本発明を実施例で説明するが、この実施例はこの発明を限定するものではない。

尚、実施例で測定した試験方法は下記の通りである。

試験方法

(1) アイゾット衝撃強度

8 オンスの射出成形機にて、シリンダー温度 350℃、金型温度 40℃の条件で試験片を作成し ASTM-D-256 に従って測定した。

(2) 熱変形温度

8 オンスの射出成形機にて、シリンダー温度 350℃、金型温度 40℃の条件で試験片を作成し、ASTM-D-648 (264 psi) に従って測

-11-

耐衝撃性が著しく低下している。

実施例 2

実験 No 3 の PPS 樹脂の一部をポリアリレート樹脂で第 2 表の組成の如く代替した以外は実施例 1 と同様な方法で行った。PPS 樹脂をポリアリレート樹脂に代替する量を増大するにしたがって耐衝撃性は著しく改善されるが、配向度が低下してきて磁力特性も低下してくる傾向を示している。No 7 のものは特に配向度および最大エネルギー積の低下が著しく目的物とはならない。

実施例 3

実験 No 3 の PPS 樹脂の一部をポリアミド樹脂で第 3 表の組成の如く代替した以外は実施例 1 と同様にして行った。実施例 2 のポリアリレート樹脂添加の場合と同様な結果を示している。

実施例 4

実験 No 3 の PPS 樹脂の一部をポリアリレート樹脂およびポリアミド樹脂で第 4 表の組成の如く代替した以外は実施例 1 と同様にして行った。ポリアリレート樹脂およびポリアミド樹脂を等量ず

-13-

定した。

- (3) 残留磁束密度、保磁力および最大エネルギー積
8 オンスの射出成形機にて、シリンダー温度 350℃、金型温度 40℃の条件で厚さ 3mm、5mm の試験片を作成し、横川電機製 B-H トレーサーで求めた。

(4) 配向率

(3) の試料を、X線反射法を用いて求めた。

実施例 1

第 1 表に示す組成のものをヘンシェルミキサーで攪拌混合し、二軸同方向連続押出機でフィーダー側より 310、330、340、350℃の温度で熔融混練し、造粒機で造粒したペレットを 5 オンスの射出成形機でポッパー側より 310、320、330、340℃の温度で試験片を作成し、測定し第 1 表の結果を得た。

実験 No 1 のものは耐衝撃性は良いが最大エネルギー積 (BH)max が低い。No 2 のものは磁力特性、耐衝撃性が満足される結果が得られている。No 3 のものはフェライトの充填量の増加に伴わない、

-12-

つ併用しても実施例 2 および実施例 3 の場合と同様な結果を示している。

実施例 5

磁性粉末をヘンシェルミキサー内で低速回転させ、磁性粉末に対して第 5 表の如く 2 重量部のチタネート表面処理剤を少量ずつ 5 分間で滴下混合し、その後高速回転で 20 分間攪拌しチタネート表面処理した磁性粉末を用い、添加量の検討を行った。実験方法は実施例 1 と同様である。

磁性粉末のフェライトの充填量は実験 No 17 の 93 重量部まで充填混練は可能であったが、実験 No 18 の 95 重量部添加のものでは充填混練は出来なかった。しかし実験 No 16、No 17 のものでは耐衝撃性が低下することなしに磁力特性は著しい向上が認められた。

実施例 6

実験 No 17 のチタネート表面処理剤を第 6 表の組成の如く 0.05～7 重量部まで変化させて実施例 1 と同様にして実験を行った。チタネート表面処理剤の添加量の差においては耐衝撃性、磁力特

-14-

性は高位を堅持しているが、添加量が7重量部の
No 2 3 では著しい低下を示している。

第 1 表

実験No		1	2	3
組	P P S *1	50	20	13
	S r-フェライト *4	50	80	87
特	衝撃強度 Kg-cm/cm	260	170	0.52
	熱変形温度 ℃	213	242	282
	残留磁束密度 Gauss	1500	2230	2340
	保磁力 エルステッド	1420	2100	2220
	最大エネルギー積 Gauss・エルステッド	0.47	1.21	1.34
	配向度 %	63	82	92
総合評価		× 磁力不足	○	× 低衝撃

- 15 -

第 3 表

実験No		8	9	10	11
組	P P S *1	11	9	7	5
	ポリアミド *3	2	4	6	8
	S r-フェライト *4	87	87	87	87
特	衝撃強度 Kg-cm/cm	152	225	367	419
	熱変形温度 ℃	282	285	284	284
	残留磁束密度 Gauss	2510	2360	2220	2050
	保磁力 エルステッド	2560	2390	2140	1990
	最大エネルギー積 Gauss・エルステッド	162	149	128	099
	配向度 %	92	91	84	70
総合評価		○	◎	○	× 磁力不足 低配向度

- 17 -

第 2 表

実験No		4	5	6	7
組	P P S *1	11	9	7	5
	ポリアリレート *2	2	4	6	8
	S r-フェライト *4	87	87	87	87
特	衝撃強度 Kg-cm/cm	148	230	380	421
	熱変形温度 ℃	284	285	283	282
	残留磁束密度 Gauss	2480	2370	2250	2100
	保磁力 エルステッド	2510	2370	2280	1980
	最大エネルギー積 Gauss・エルステッド	158	135	126	098
	配向度 %	91	90	87	72
総合評価		○	◎	○	× 磁力不足 低配向度

- 16 -

第 4 表

実験No		12	13	14	15
組	P P S *1	11	9	7	5
	ポリアリレート *2	1	2	3	4
	ポリアミド *3	1	2	3	4
	S r-フェライト *4	87	87	87	87
特	衝撃強度 Kg-cm/cm	166	232	375	431
	熱変形温度 ℃	287	282	284	286
	残留磁束密度 Gauss	2490	2350	2210	2020
	保磁力 エルステッド	2520	2370	2080	2010
	最大エネルギー積 Gauss・エルステッド	161	152	129	101
	配向度 %	91	90	84	72
総合評価		○	◎	○	× 磁力不足 低配向度

- 18 -

第 5 表

実験No.			16	17	18
組 成	P P S * ¹		7	5	3
	ポリアリレート * ²		1.5	1	1
	ポリ ア ミ ド * ³		1.5	1	1
	S r - フェライト * ⁴		90	93	95
	チ タ ネ ー ト * ⁵		2	2	2
特 性	衝 撃 強 度	Kg-cm/cm	2.56	2.77	—
	熱 変 形 温 度	℃	276	280	—
	残留磁束密度	ガウス	2690	2710	—
	保 磁 力	エルステッド	2700	2710	—
	最大エネルギー積	ガウス ・エルステッド	1.92	1.94	—
	配 向 度	%	93	94	—
	総 合 評 価		◎	◎	× 充填混練不能

第 6 表

実験No			19	20	21	22	23
組 成	P P S * ¹		5	5	5	5	5
	ポリアリレート * ²		1	1	1	1	1
	ポリアミド * ³		1	1	1	1	1
	Sr-フェライト * ⁴		93	93	93	93	93
	チタネート * ⁵		005	1	3	5	7
特 性	衝 撃 強 度	Kg-cm/cm	274	278	281	267	261
	熱 変 形 温 度	℃	282	284	271	242	183
	残留磁束密度	ガウス	2720	2710	2740	2700	2690
	保 磁 力	エルステッド	2800	2780	2720	2760	2810
	最大エネルギー積	ガウス ・エルステッド	195	192	196	192	195
	配 向 度	%	92	94	93	90	91
	総 合 評 価		◎	◎	◎	○	× 低耐熱性

- 19 -

- 20 -

実施例の組成は重量部であり、使用した配合剤は

* 1. フィリップス ベトロリアム社製(米国)

商品名 R Y T O N - P₆ レジンパウダー。

* 2. ユニチカ社製 U ポリマー

U-100 フレーク状タイプを粉砕機で微粒化したパウダー。

* 3. 宇部興産社製 6-6 ナイロン 2020 B パウダー。

* 4. 住友特殊金属工業社製 S S R-420 異方性フェライト 粒度 0.85 μ 比重 5.15 パウダー。

* 5. ケンリッチ ケニリアクト社製 K R-T T S (イソプロピルトリイソステアロイルチタネート)

又、表中の総合評価において

◎：非常に良好

○：良 好

×：不 良

特許出願人 住友ベークライト株式会社

- 21 -